

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 30 日 (30.06.2005)

PCT

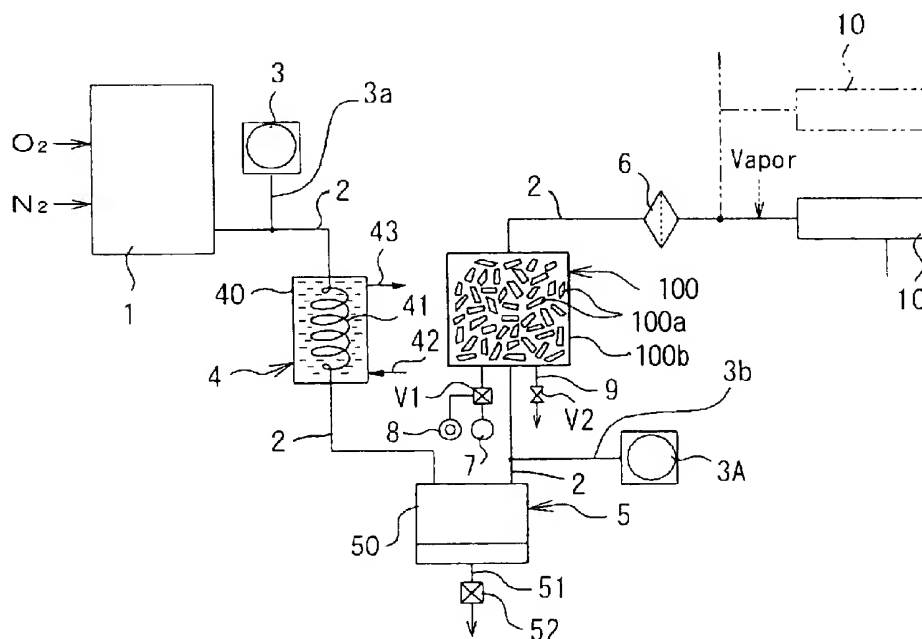
(10) 国際公開番号  
WO 2005/058753 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 13/10, B01D 47/05, 53/14, H01L 21/302, 21/304 [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018791 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 徳野 圭哉 (TOKUNO, Yoshichika) [JP/JP]; 〒8410074 佐賀県鳥栖市西新町 1 3 7 5-4 1 東京エレクトロン九州株式会社 佐賀事業所内 Saga (JP). 伊藤 規宏 (ITO, Norihiro) [JP/JP]; 〒8410074 佐賀県鳥栖市西新町 1 3 7 5-4 1 東京エレクトロン九州株式会社 佐賀事業所内 Saga (JP). 折居 武彦 (ORII, Takehiko) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韭崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP). 中森 光則 (NAKAMORI, Mitsunori) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韭崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP). 飯野 正 (IINO, Tadashi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韭崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP). 大野 宏樹 (OHNO, Hiroki) [JP/JP]; 〒
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-419044 2003 年 12 月 17 日 (17.12.2003) JP  
特願 2004-167081 2004 年 6 月 4 日 (04.06.2004) JP  
特願 2004-167082 2004 年 6 月 4 日 (04.06.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED)

[続葉有]

(54) Title: OZONE PROCESSING METHOD AND OZONE PROCESSING SYSTEM

(54) 発明の名称: オゾン処理方法及びオゾン処理装置



(57) Abstract: Water vapor is mixed into an O<sub>3</sub> gas generated by a discharge ozone generator. The mixed fluid is cooled by a cooling means, whereby impurities such as metals and nitrogen oxides contained in the O<sub>3</sub> gas are dissolved into condensed water. Following that, the O<sub>3</sub> gas is separated from the condensed water using a gas-liquid separator. Then, water vapor is mixed into the O<sub>3</sub> gas again. The resulting mixed fluid is passed through a metal trap composed of a container holding many silicon chips as a metal adsorbing material, whereby remaining metals are removed.

[続葉有]



1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 斎藤 祐介 (SAITO, Yusuke) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP).

(74) 代理人: 吉武 賢次, 外(YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 放電式オゾン発生器により生成された $O_3$ ガスに水蒸気が混合される。混合流体は、冷却手段により冷却され、これにより、 $O_3$ ガスに含まれていたメタルおよび窒素酸化物等の不純物が凝縮水中に溶け込む。次いで、気液分離器により $O_3$ ガスが凝縮水から分離される。 $O_3$ ガスに水蒸気が再度混合される。混合流体は、金属吸着材としての多数のシリコンチップを収容した容器からなるメタルトラップを通され、残存していたメタルが除去される。

## 明 細 書

### オゾン処理方法及びオゾン処理装置

#### 技術分野

- [0001] この発明は、半導体ウエハおよびLCD用ガラス基板等の被処理体にオゾンガスを含み処理ガスを用いて処理を施す方法及び装置に係り、詳細には、オゾンガスに含まれる有害不純物を除去する技術に関する。

#### 背景技術

- [0002] 半導体デバイスの製造工程においては、半導体ウエハやLCD用ガラス基板等(以下に「基板」という)にレジスト液を塗布してレジスト膜を形成し、フォトリソグラフィ技術を用いて回路パターンを縮小してレジスト膜に転写し、レジスト膜を現像処理し、その後、基板からレジスト膜を除去する一連の処理が施される。
- [0003] 近年重要視されている環境保全の観点から、廃液処理に関する問題がないオゾン( $O_3$ )および水蒸気を用いるレジスト膜除去方法が提案されている。この場合にオゾンを生成する手段として、JP1-282104Aの「従来の技術」の欄に記載されているように、無声放電式のオゾン発生器が一般的に用いられている。無声放電式のオゾン発生器は、一對の電極とこれら電極間に配置された誘電体とを有するオゾン発生セルを備え、前記電極間に交流の高電圧を印加してできる放電空間に酸素を流すことによってオゾンを生成する。
- [0004] 放電式のオゾン発生器では、クロム(Cr)添加されたセラミックコーティングからなる誘電体がしばしば使用される。この場合、セラミック中のCrは放電エネルギーによるスパッタによってはじき出され、オゾンガス中に含まれることになる。Crを含むオゾンガス用いて基板の処理を行うと、Crによる基板のメタル汚染が生じる可能性がある。
- [0005] また、放電式のオゾン発生器は、オゾンガスの生成効率を向上させるため、窒素( $N_2$ )ガスが添加された酸素( $O_2$ )ガスを用いてオゾンガスを生成している。このため、生成されたオゾンガス中には窒素酸化物( $NO_x$ )が含まれることになる。 $NO_x$ は水分と反応して硝酸となる。処理容器がステンレス鋼にて形成されていると、硝酸により処理容器からCr等のメタル成分が溶出し、このメタル成分により基板のメタル汚染が生じ

る可能性がある。

[0006] 上述したメタル汚染はわずかなものであるが、半導体装置の集積度が今後より高まってゆくことを考慮すれば、このような汚染は可能な限り低減することが望ましい。

[0007] JP8-59214Aは、NO<sub>x</sub>除去手段を備えたオゾン発生装置を開示している。NO<sub>x</sub>除去手段は、NO<sub>x</sub>吸着材としてのゼオライト材を充填した容器、或いはバブリングによりオゾンガス中のNO<sub>x</sub>を溶解込ませるための純水が収容された容器から構成されている。

[0008] しかし、ここに開示されたNO<sub>x</sub>除去手段では、満足できるNO<sub>x</sub>除去効率を達成することはできない。

### 発明の開示

[0009] 本発明は、オゾン処理を行うに際して、放電によって生成されたオゾンガス中に含まれるメタルおよびNO<sub>x</sub>等の有害不純物の除去効率を高めて、被処理体の汚染を防止することを目的としている。

[0010] 本発明においては、放電式、典型的には無声放電式のオゾン発生器が生成したオゾンガスに水蒸気が混ぜられる。

[0011] オゾンガスおよび水蒸気の混合流体を冷却すると、冒頭で述べたようにオゾンガス中にCr等のメタル或いはNO<sub>x</sub>等の不純物が存在していたら、不純物は、水蒸気が凝縮することにより生じた凝縮水中に溶解込む。オゾンガスと水蒸気とが混合されるため、すなわち気体同士が混合されるため、オゾンガスと水蒸気とを均一に混合することができる。このため、水蒸気を冷却したときに、オゾンガス中に含まれる不純物の大半を凝縮水中に溶解込ませることができる。オゾンガスは、気液分離装置により凝縮水から分離される。このようにして精製されたオゾンガスを用いて被処理体の処理が行われる。

[0012] 上記に代えて或いは上記に加えて、オゾンガスおよび水蒸気の混合流体を、シリコンを含む材料からなる吸着材に接触させることにより、オゾンガス中に含まれるCr等のメタルを、吸着材に吸着させて効率よく取り除くことができる。

[0013] 上記の基本的な技術思想に基づく本発明の様々な具体的実施形態は、添付図面を参照してなされる以下の説明により理解することができる。

## 図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本発明によるオゾン処理装置の第1実施形態を示す概略図である。  
[図2]本発明によるオゾン処理装置の第2実施形態を示す概略図である。  
[図3]本発明によるオゾン処理装置の第3実施形態を示す概略図である。  
[図4]オゾン処理装置の処理部の構成を示す断面図である。  
[図5]処理部の容器本体の平面図である。  
[図6]密閉状態にある処理部の一部を拡大して示す断面図である。  
[図7]本発明によるオゾン処理装置の第4実施形態を示す概略図である。  
[図8]本発明によるオゾン処理装置の第5実施形態を示す概略図である。  
[図9]本発明によるオゾン処理装置の第6実施形態を示す概略図である。  
[図10]本発明によるオゾン処理装置の第7実施形態を示す概略図である。

## 符号の説明

- [0015] 1 オゾン発生器  
2 オゾン供給管路  
3, 3A, 3B 水蒸気発生器  
3a, 3b, 3c 水蒸気供給管路  
4, 4A 冷却器  
5, 5A 気液分離器  
10 処理部  
100 メタルトラップ  
W 半導体ウェハ(被処理体)

## 好適な実施形態の説明

- [0016] 以下に、本発明の好適な実施形態を添付図面に基づいて詳細に説明する。以下の説明は、オゾン処理装置が、半導体ウェハ上に形成されたレジスト膜を水溶性に変える処理を行う装置である場合を例にとり行う。各実施形態において、同一または類似の構成部材には同一または類似の参照符号を付し、重複説明は省略するものとする。

- [0017] [第1実施形態]

図1は、本発明によるオゾン処理装置の第1実施形態を示す概略図である。オゾン処理装置は、放電によりオゾンガスを生成するオゾン発生器1(オゾン発生手段)と、このオゾン発生器1により生成されたオゾンガスを処理部10に供給するオゾン供給管路2と、この供給管路2に接続され、この供給管路2中を流れるオゾンガスに混合される水蒸気を生成する水蒸気発生器(水蒸気発生手段)3とを具備している。

[0018] 供給管路2は、耐食性に富む材料であるフッ素樹脂例えばPFA(perfluoro alkoxyl alkane)にて形成されている。この供給管路2には、オゾン発生器1から処理部10に向って、オゾンガスと水蒸気の混合流体を冷却する冷却手段(冷却器または凝縮器)4と、オゾンガス中の不純物が溶け込んだ凝縮水とオゾンガスとを分離する気液分離手段5(気液分離器)と、フィルタ6が、順に介設されている。

[0019] オゾン発生器1は、セラミックスコーティングからなる誘電体層付きの電極を有するオゾン発生セルを備えた無声放電式のオゾン発生器である。オゾン発生器1は、酸素源としての酸素( $O_2$ )ガスと、放電効率を上げるためのガス例えば窒素( $N_2$ )ガスとがオゾン発生セルに供給された状態で、オゾン発生セルの電極間に交流の高電圧を印加することによって、オゾン( $O_3$ )ガスを生成する。無声放電式のオゾン発生器は、放電によりオゾンガスを生成するオゾン発生器のうちで最も代表的なものであり、その構造も周知であるので、それに対する詳細な説明は本明細書では行わない。本実施形態で用いられるオゾン発生器1は、例えば、1分間に4リットルの $O_3$ ガスを生成する。このようにして生成される $O_3$ ガス中には、放電エネルギーによるスパッタによって誘電体から弾き出されたクロム(Cr)、窒素酸化物( $NO_x$ )およびパーティクル等の不純物が存在する。オゾン処理への悪影響を防止するため、これらの不純物を除去することは重要である。

[0020] 水蒸気発生器3は、供給される純水をヒータ(図示せず)によって加熱して水蒸気を生成する。本実施形態で用いられる水蒸気発生器3は、例えば $10g/min$ の水蒸気を生成する能力を有している。水蒸気発生器3によって生成された水蒸気は、水蒸気供給管路3aを介して供給管路2中を流れる $O_3$ ガスに混合される。混合された流体は供給管路2中を高速でかつ乱流状態で流れるので、 $O_3$ ガスと水蒸気は冷却手段4に至るまでに混合された状態となる。この場合、供給管路2における水蒸気発生管路

3aとの接続部と、冷却手段4との間の管路長さを長くすることにより、 $O_3$ ガスと水蒸気との接触時間が長くなるので、 $O_3$ ガスと水蒸気とを均一に混合することができる。また、水蒸気の発生量を増大させることによっても、 $O_3$ ガスと水蒸気とを均一に混合することができる。

[0021] 冷却手段4は、石英製の冷却タンク40と、この冷却タンク40の下側部に接続される冷却水供給管路42と、冷却タンク40の上側部に接続される冷却水排出管路43とで主に構成されている。冷却タンク40の内部には、その両端が供給管路2に接続されるとともに冷却タンク40の上端部から下端部にコイル状に延びる石英製の管からなる熱交換部41が設けられている。冷却水排出管路43を介して冷却タンク40から排出された冷却水は工場の冷却水供給システム(図示せず)に送られて冷却され冷却水供給管路42を介して冷却タンク40に戻る。

[0022] 冷却手段4において、供給管路2の一部を成す熱交換部41中を流れる $O_3$ ガスと水蒸気との混合流体は冷却タンク40中に供給される冷却水(約20℃)との熱交換によって冷却され、これにより水蒸気が凝縮する。その結果生じる凝縮水中にCrや $NO_x$ 等の不純物が溶け込み、不純物は $O_3$ ガスから分離される。

[0023] 気液分離手段5はバッファタンク50からなる。バッファタンク50の上端には、供給管路2が接続される流体入口および流体出口が設けられ、バッファタンク50の下端には、ドレイン管路51が接続されている。ドレイン管路51にはドレイン弁52が介設されている。

[0024] 不純物が溶け込んだ凝縮水と $O_3$ ガスとの混合流体がバッファタンク50内に供給されると、比重差によって凝縮水と $O_3$ ガスとが分離される。凝縮水はバッファタンク50の下方に落下し、 $O_3$ ガスはバッファタンク50下流側の供給管路2に排出される。供給管路2に流出した $O_3$ ガスは、フィルタ6を通過する際に $O_3$ ガス中に存在するパーティクル等の不純物が除去される。以上のようにして精製された $O_3$ ガスは、処理用の水蒸気(破線矢印で示す「Vapor」と混合されて処理部10に供給される。

[0025] 処理部(処理容器)10は、図4ないし図6に示すように、被処理体であるウエハWを収容する容器本体11と、容器本体11の上面を覆い、容器本体11に設けられた後述するベース20との間に処理空間S1を形成する蓋体30とで主要部が構成されている

- 。
- [0026] 容器本体11は、円盤状のベース20と、ベース20の外周部から起立する円周壁21と、ベース20と円周壁21との間に周設される凹溝22とを備えている。
- [0027] 蓋体30は、炭化珪素(SiC)の焼結体にて形成された下面板31と、この下面板31の上面に接合される熱伝導性のよい炭素鋼製補強板32と、下面板31と補強板32の縁部に配置されて、固定ボルト(図示せず)によって下面板31と補強板32とを固定する連結用リング部材33とで構成されている。また、補強板32の上面にはラバーヒータ34が接合されている。
- [0028] また、ベース20は、SiCの焼結体にて形成された上面板25と、この上面板25の下面に接合される炭素鋼製補強板26と、フッ素樹脂例えばPFAにて形成される円周壁21とで構成されており、円周壁21の頂面に設けられた2重の周溝27にそれぞれOリング23a, 23bが嵌着されている。なお、円周壁21の中心部にはステンレス鋼製の補強心材24が埋設されている。また、ベース20の補強板26の下面にもラバーヒータ28が接合されている。ベース20の円周壁21の上面と蓋体30の下面とを密着させることにより、密閉された処理空間S1を形成することができる。
- [0029] 蓋体30の下面板31およびベース20の上面板25がSiC焼結体にて形成され、かつ、円周壁21がPFAにて形成されているため、処理空間S1内に供給される $O_3$ ガスと水蒸気の混合流体(処理流体)によって処理空間S1に面する表面からCr等の金属材料成分が溶出することではなく、従ってウエハWが金属材料成分によって汚染される恐れはない。
- [0030] ベース20には、円周を3等分した等分点にそれぞれ、段付きの貫通孔29が設けられている。各貫通孔29内には、支持ピン70が、昇降手段例えばシリンダ71によって昇降可能すなわちベース20の上面から出沒可能に貫挿されている。支持ピン70は、ステンレス鋼製のピン本体70aと、ピン本体70aの上端に装着される大径円柱状のPFA製の支持部材70bとを有し、支持ピン70が下降位置にある時に、支持部材70bが段付き貫通孔29の上部大径孔部29a内に収納されるように構成されている。
- [0031] ベース20の周縁部分の上面には、オゾン処理(レジスト水溶化処理)時にウエハWを支持する例えばPTFE等の合成樹脂製部材によって形成される複数(図示例では



12個)の支持部材73が等間隔に設けられている。この支持部材73は、容器本体11に収容されたウエハW下面の周縁に当接してウエハWを支持し、支持されたウエハW下面とベース20上面との間に約1mm程度の高さの隙間S2を形成する。

[0032] 凹溝22内には、処理空間S1内に処理流体( $O_3$ ガスと水蒸気の混合流体)を導入する供給口74aと、処理空間S1から流体を排出する排出口74bとが、容器本体11の直径方向に対向する位置に設けられている。供給口74aには供給管路2が、また、排出口74bには排出管路75がそれぞれ接続されている。

[0033] 処理部10は、複数(例えば8個)並設されている。各処理部10において、以下のようにしてオゾン処理が実行され、ウエハWに形成されたレジスト膜が水溶性に変質させられる。図示しない搬送アームによって容器本体11に搬入されたウエハWを支持ピン70が受け取った後、搬送アームは容器本体11から退避し、次いで支持ピン70が下降してウエハWをベース20に設けられた支持部材73上に載置する。これと同時に又はその後、図示しない昇降手段によって蓋体30が下降し、蓋体30の下面と円周壁21の上面とがOリング23a, 23bを介して密着し、これにより密閉された処理空間S1が形成される。この状態で、オゾン供給管路2を通る過程で精製された $O_3$ ガスと処理用の水蒸気との混合流体すなわち処理流体が処理空間S1内に供給されて、この処理流体によりウエハW上のレジスト膜が水溶性に変質させられる。

[0034] この第1実施形態によれば、Crや $NO_x$ 等の不純物が分離された $O_3$ ガスを処理部10に供給することができるため、ウエハWのメタル汚染を生じさせることなく、ウエハWのオゾン処理すなわちレジスト膜を水溶性に変質させる処理を行うことができる。なお、レジスト膜を水溶性に変質させる処理が施されたウエハWは、処理部10から洗浄部(図示せず)に搬送され、純水や薬液による洗浄によってレジスト膜が除去される。

[0035] なお、純水中に $O_3$ ガスをバブリングしてCrを除去する従来方法ではCrを約80%しか除去することができないが、第1実施形態に係るオゾン処理装置によれば、オゾン発生器1によって生成された $O_3$ ガス中に含まれるCrを約95%除去することができる。

[0036] [第2実施形態]

図2は、本発明によるオゾン処理装置の第2実施形態を示す概略図である。第2実施形態では、 $O_3$ ガスへの水蒸気の混合および混合流体の冷却を複数回行うように、

水蒸気発生器3と冷却手段4とを複数組設けている。図2に示すように、冷却手段4(以下に、第1の冷却手段4という)の下流側の供給管路2に水蒸気供給管路3bを介して第2の水蒸気発生器3Aを接続すると共に第2の冷却手段4Aを介設し、第2の冷却手段4Aの下流側に気液分離手段5を接続している。なお、本明細書の各実施形態において水蒸気発生器および冷却手段に付された「第1の」および「第2の」等の序数は、請求の範囲における「第1の」および「第2の」等の序数と必ずしも一致していないことに注意されたい。

[0037] 第2実施形態では、第1の冷却手段4から流出する不純物が溶け込んだ凝縮水および $O_3$ ガスの混合流体に、再度第2の水蒸気発生器3Aによって生成された水蒸気を混合させた後、再び第2の冷却手段4Aによって冷却するので、第1の冷却手段4から流出する $O_3$ ガス中に残存しうる不純物を、凝縮水中に溶け込ますことができる。したがって、 $O_3$ ガス中の不純物を更に確実に除去することができる。

[0038] [第3実施形態]

図3は、本発明によるオゾン処理装置の第3実施形態を示す概略図である。第3実施形態では、気液分離手段5Aを、第1実施形態のバッファタンク50に代えて、図3に示すように純水貯留タンク53にて構成している。純水貯留タンク53の下端部に冷却手段4に供給管路2を介して接続された流体入口が設けられ、純水貯留タンク53の上端部に供給管路2を介して処理部10に接続された流体出口が設けられている。

[0039] 冷却手段4から流出する不純物が溶け込んだ凝縮水と $O_3$ ガスの混合流体を純水貯留タンク53内の純水54に通すことにより、不純物が溶け込んだ凝縮水は純水54中に溶け込み、 $O_3$ ガスのみが純水貯留タンク53から排出される。

[0040] [第4実施形態]

図7は、オゾン処理装置の第4実施形態を示す概略図である。第4実施形態のオゾン処理装置は、第1実施形態のオゾン処理装置に、金属吸着手段100(以下に「メタルトラップ100」という)を更に付加したものである。メタルトラップ100は、オゾン供給管路2の水蒸気供給管路3aの接続部より下流側でオゾン供給管路2に介設されている。メタルトラップ100は、耐食性に富む材料であるフッ素樹脂(例えば、PFA)にて形成される容器100bと、容器100b内に收容されて $O_3$ ガス中の金属成分であるクロ

ム(Cr)を吸着する含シリコン金属吸着材100aとから構成されている。

[0041] 含シリコン吸着材100aは、高純度シリコンから形成することが好適である。しかしながら、含シリコン吸着材100aは、シリコン化合物、好ましくは $\text{SiO}_2$ （例えば石英またはシリカゲル）により形成してもよい。容器100b内の含シリコン吸着材100aの総表面積を大きくして吸着効率を高めるため、含シリコン吸着材100aは小片とすることが好ましい。最も好適な実施形態において、容器100b内には、含シリコン吸着材100aとして、高純度シリコンウエハを破砕することにより形成された多数のチップ（小片）が収容される。

[0042] 水蒸気と $\text{O}_3$ ガスとの混合流体は、容器100bの下端部に設けられた流体入口を介してオゾン供給管路2から容器100b内に入り、容器100bの上端部に設けられた流体出口を介して容器100bからオゾン供給管路2に出る。この過程で、 $\text{O}_3$ ガスと水蒸気との混合流体が含シリコン吸着材100aに接触し、これにより混合流体中に含まれるCrが含シリコン吸着材100aに吸着される。なお、 $\text{O}_3$ ガス中に含まれるCrは水蒸気と混合されたときに水和物を形成し、この水和物が含シリコン吸着材100aに吸着されるものと考えられる。従って、メタルトラップ100の上流側に冷却手段を設けて水蒸気を凝縮させる必要はない。メタルトラップ100を出た混合流体は冷却手段4および気液分離手段5を順次通過し、上述の説明と同様の原理で残存したCrおよび $\text{NO}_x$ 等の不純物が $\text{O}_3$ ガスから分離される。

[0043] メタルトラップ100の容器100bの下部には、切換弁V1を介して洗浄液供給源7と純水供給源8が接続されると共に、図示しない乾燥空気供給源が接続され、かつ、ドレイン弁V2を介したドレイン管路9が接続されている。この構成を利用して、使用により低下した含シリコン吸着材100aの吸着能力を回復させる処理を行うことができる。この処理は、メタルトラップ100の容器100b内に洗浄液例えばフッ酸、塩酸等の酸性の薬液を供給して含シリコン吸着材100aに付着したCrを除去し、次いでリンス液として純水を供給して含シリコン吸着材100aをリンスし、その後乾燥空気を供給して含シリコン吸着材100aを乾燥させることにより行うことができる。このような回復処理を定期的に行えば、メタルトラップ100のCrの吸着効率を維持することができる。なお、このような洗浄、リンスおよび乾燥を実行することに代えて、含シリコン吸着材

100aを交換してもよく、この場合、含シリコン吸着材100aを収納するカートリッジを用いると便利である。

[0044] この第4の本実施形態によれば、メタルトラップ100によるCr吸着工程と、凝縮された $O_3$ ガスと水蒸気の混合流体を気液分離する工程との2工程によって $O_3$ ガスを精製するので、処理部10において有害不純物の含有量がより少ない $O_3$ ガスを用いてウェハWのオゾン処理を行うことができる。

[0045] [第5実施形態]

図8は、本発明によるオゾン処理装置の第5実施形態を示す概略図である。第5実施形態のオゾン処理装置は、図1に示す第1実施形態のオゾン処理装置の気液分離手段5の下流側の供給管路2にメタルトラップ100を設けたものである。気液分離手段5を出た精製済みの $O_3$ ガスに第2の水蒸気発生器3Aが発生した水蒸気が混合され、 $O_3$ ガスと水蒸気の混合流体はメタルトラップ100を通るときに不純物が除去される。これにより、より不純物含有量の低い $O_3$ ガスを得ることができる。

[0046] [第6実施形態]

図9は、本発明によるオゾン処理装置の第6実施形態を示す概略図である。第6実施形態のオゾン処理装置は、図8に示す第5実施形態のオゾン処理装置のメタルトラップ100の下流側の供給管路2に、冷却手段(第2の冷却手段4A)および気液分離手段(第2の気液分離手段5A)を設けたものである。これにより、より不純物含有量の低い $O_3$ ガスを得ることができる。

[0047] [第7実施形態]

図10は、本発明によるオゾン処理装置の第7実施形態を示す概略構成図である。第7実施形態のオゾン処理装置は、図9に示す第6実施形態のオゾン処理装置において、メタルトラップ100と第2の冷却手段4Aとの間の供給管路2に、第3の水蒸気供給管路3cを介して水蒸気発生器(第3の水蒸気発生器3B)を接続したものである。この第7実施形態によれば、メタルトラップ100を出た混合流体に更に水蒸気を混合することにより、混合流体中に残存する不純物成分をさらに水蒸気中に溶解込ませることができるため、第2の冷却手段4Aおよび第2の気液分離手段5Aによる不純物成分の除去効率をより高めることができる。

[0048] この第7実施形態のオゾン処理装置のメタルトラップ100を通過した $O_3$ ガス、並びに、オゾン発生器Gによって生成されたままの $O_3$ ガスから、インピンジャでCr成分を捕集して、原子吸光光度計で分析した。その結果、前者のCr濃度は後者のCr濃度の1/200以下であった。

[0049] 例示された実施形態に基づいて本発明を詳述してきたが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。本発明は、 $O_3$ ガスと水蒸気とを用いたレジスト水溶化処理に供するために放電式のオゾン発生器で発生した $O_3$ ガスの精製に最も好適に適用することができるが、半導体装置製造の技術分野において清浄な $O_3$ ガスを必要とされる様々な処理、例えば、アッシングによるレジスト除去処理、基板上の有機物洗浄処理、基板上への酸化膜の形成および基板表面の改質処理等にも適用することが可能である。また、上記実施形態においては、 $O_3$ ガスから除去される不純物として実際に問題となっている $NO_x$ およびCrを例示したが、それ以外の水溶性のガスおよび水蒸気と反応して水和物を形成するメタルも除去することは可能である。また、基板は半導体ウエハに限らず、その他のLCD用ガラス基板やCD基板等であってもよい。

## 請求の範囲

- [1] オゾンガスを用いて被処理体を処理するオゾン処理装置において、  
被処理体を収容する処理空間を有する処理部と、  
放電により含酸素ガスからオゾンガスを生成するオゾン発生器と、  
前記オゾン発生器により生成されたオゾンガスを前記処理部の前記処理空間に供給するオゾン供給管路と、  
水蒸気を生成する第1の水蒸気発生器と、  
前記オゾン供給管路に接続され、前記第1の水蒸気発生器により生成された水蒸気を前記オゾン供給管路に供給する第1の水蒸気供給管路と、  
前記オゾン供給管路の、前記オゾン供給管路と前記第1の水蒸気供給管路との接続部の下流側の部分に介設され、シリコンを含む材料からなる吸着材を含むメタルトラップと、  
を備えたことを特徴とするオゾン処理装置。
- [2] 前記吸着材は、純シリコンまたは $\text{SiO}_2$ からなることを特徴とする、請求項1に記載のオゾン処理装置。
- [3] 前記メタルトラップは、前記シリコンを含む材料からなるチップが多数収納された容器からなることを特徴とする、請求項1に記載のオゾン処理装置。
- [4] 前記オゾン供給管路の、前記メタルトラップの下流側の部分に介設され、オゾンガスおよび水蒸気を含む混合流体を冷却する冷却手段と、  
前記オゾン供給管路の、前記冷却手段の下流側の部分に介設され、前記冷却手段によって冷却された混合流体に含まれるオゾンガスを前記水蒸気が冷却されることにより生じた凝縮水から分離する気液分離手段と、  
を更に備えたことを特徴とする、請求項1に記載のオゾン処理装置。
- [5] 水蒸気を発生する第2の水蒸気発生器と、  
前記オゾン供給管路の、前記オゾン供給管路と前記第1の水蒸気供給管路との接続部の上流側の部分に接続され、前記第2の水蒸気発生器により生成された水蒸気を前記オゾン供給管路に供給する第2の水蒸気供給管路と、  
前記オゾン供給管路の、前記オゾン供給管路と前記第1の水蒸気供給管路との接

続部の上流側であってかつ前記オゾン供給管路と前記第2の水蒸気供給管路との接続部の下流側の部分に介設され、前記オゾンガスおよび前記水蒸気を含む混合流体を冷却する第1の冷却手段と、

前記オゾン供給管路の、前記オゾン供給管路と前記第1の水蒸気供給管路との接続部の上流側であってかつ前記第1の冷却手段の下流側の部分に介設され、前記第1の冷却手段によって冷却された混合流体に含まれるオゾンガスを凝縮水から分離する第1の気液分離手段と、

を更に備え、

前記第1の気液分離手段により分離されたオゾンガスは、前記第1の水蒸気発生器が発生した水蒸気に混合されて前記メタルトラップに送られる、請求項1に記載のオゾン処理装置。

- [6] 前記オゾン供給管路の、前記メタルトラップの下流側の部分に介設され、オゾンガスおよび水蒸気を含む混合流体を冷却する第2の冷却手段と、

前記オゾン供給管路の、前記第2の冷却手段の下流側の部分に介設され、前記第2の冷却手段によって冷却された混合流体に含まれるオゾンガスを前記水蒸気が冷却されることにより生じた凝縮水から分離する第2の気液分離手段と、  
を更に備えたことを特徴とする請求項5に記載のオゾン処理装置。

- [7] オゾンガスを用いて被処理体を処理するオゾン処理装置において、  
被処理体を収容する処理空間を有する処理部と、  
放電により含酸素ガスからオゾンガスを生成するオゾン発生器と、  
前記オゾン発生器により生成されたオゾンガスを前記処理部の前記処理空間に供給するオゾン供給管路と、

水蒸気を生成する第1の水蒸気発生器と、

前記オゾン供給管路に接続され、前記第1の水蒸気発生器により生成された水蒸気を前記オゾン供給管路に供給する第1の水蒸気供給管路と、

前記オゾン供給管路の、前記オゾン供給管路と前記第1の水蒸気供給管路との接続部の下流側の部分に介設され、オゾンガスおよび水蒸気を含む混合流体を冷却する第1の冷却手段と、

前記オゾン供給管路の、前記第1の冷却手段の下流側の部分に介設され、前記第1の冷却手段によって冷却された混合流体に含まれるオゾンガスを前記水蒸気が冷却されることにより生じた凝縮水から分離する第1の気液分離手段と、  
を備えたことを特徴とするオゾン処理装置。

- [8] 水蒸気を発生する第2の水蒸気発生器と、  
前記オゾン供給管路の、前記第1の冷却手段の下流側の部分に接続され、前記第2の水蒸気発生器により生成された水蒸気を前記オゾン供給管路に供給する第2の水蒸気供給管路と、

前記オゾン供給管路の、前記オゾン供給管路と前記第2の水蒸気供給管路との接続部の下流側の部分に介設され、オゾンガスおよび水蒸気を含む混合流体を冷却する第2の冷却手段と、  
を更に備えたことを特徴とする、請求項7に記載のオゾン処理装置。

- [9] 前記第1の気液分離手段は水が收容されたタンクからなり、前記タンク内の水に前記凝縮水と前記オゾンガスが通されることにより、前記凝縮水は前記タンク内の水に混ざり前記オゾンガスから分離されることを特徴とする、請求項7に記載のオゾン処理装置。

- [10] オゾンを用いて処理空間に收容された被処理体に処理を施す方法において、  
放電によりオゾンガスを生成する工程と、  
前記オゾンガスに水蒸気を混合する工程と、  
前記オゾンガスと前記水蒸気を含む混合流体を、シリコンを含む材料からなる吸着材に接触させて、これにより、前記オゾンガス中に含まれるメタルを前記吸着材に吸着させて除去する工程と、  
前記メタルが除去された前記オゾンガスを前記処理空間に供給して、前記被処理体に処理を施す工程と、  
を備えたことを特徴とする方法。

- [11] 前記混合流体を前記吸着材に接触させた後に、前記混合流体を冷却して、これにより、前記オゾンガスに含まれる不純物を、前記水蒸気が冷却されることにより生じた凝縮水中に溶け込ませる工程と、



前記オゾンガスを前記凝縮水から分離する工程と、  
を更に備えたことを特徴とする請求項10に記載の方法。

- [12] 前記オゾンガスに水蒸気を混合する前記工程の後であって、かつ、前記オゾンガスと前記水蒸気を含む混合流体を、シリコンを含む材料からなる吸着材に接触させる工程の前に、

前記混合流体を冷却して、これにより、前記オゾンガスに含まれる不純物を、前記水蒸気が冷却されることにより生じた凝縮水中に溶解込ませる工程と、

前記オゾンガスを前記凝縮水から分離する工程と、  
分離された前記オゾンガスに再度水蒸気を混合する工程と、  
を更に備えたことを特徴とする請求項10に記載の方法。

- [13] オゾンを用いて処理空間に收容された被処理体に処理を施す方法において、  
放電によりオゾンガスを生成する工程と、

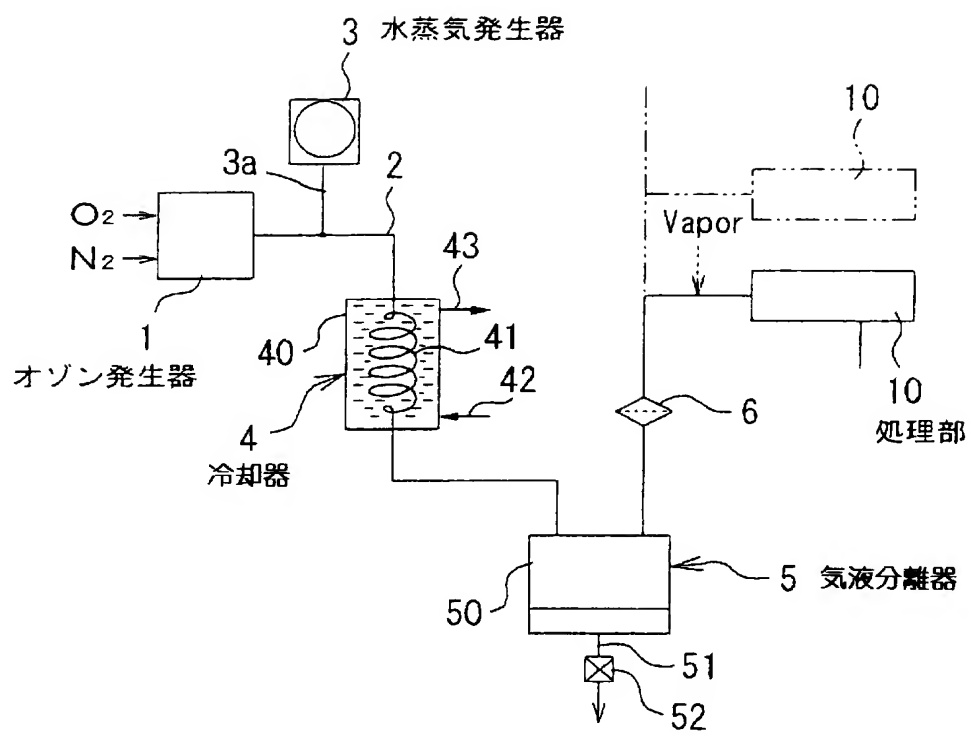
前記オゾンガスに水蒸気を混合する工程と、  
前記オゾンガスと前記水蒸気を含む混合流体を冷却して、これにより、前記オゾンガスに含まれる不純物を、前記水蒸気が冷却されることにより生じた凝縮水中に溶解込ませる工程と、

前記オゾンガスを前記凝縮水から分離する工程と、  
分離された前記オゾンガスを前記処理空間に供給して、前記被処理体に処理を施す工程と、  
を備えたことを特徴とする方法。

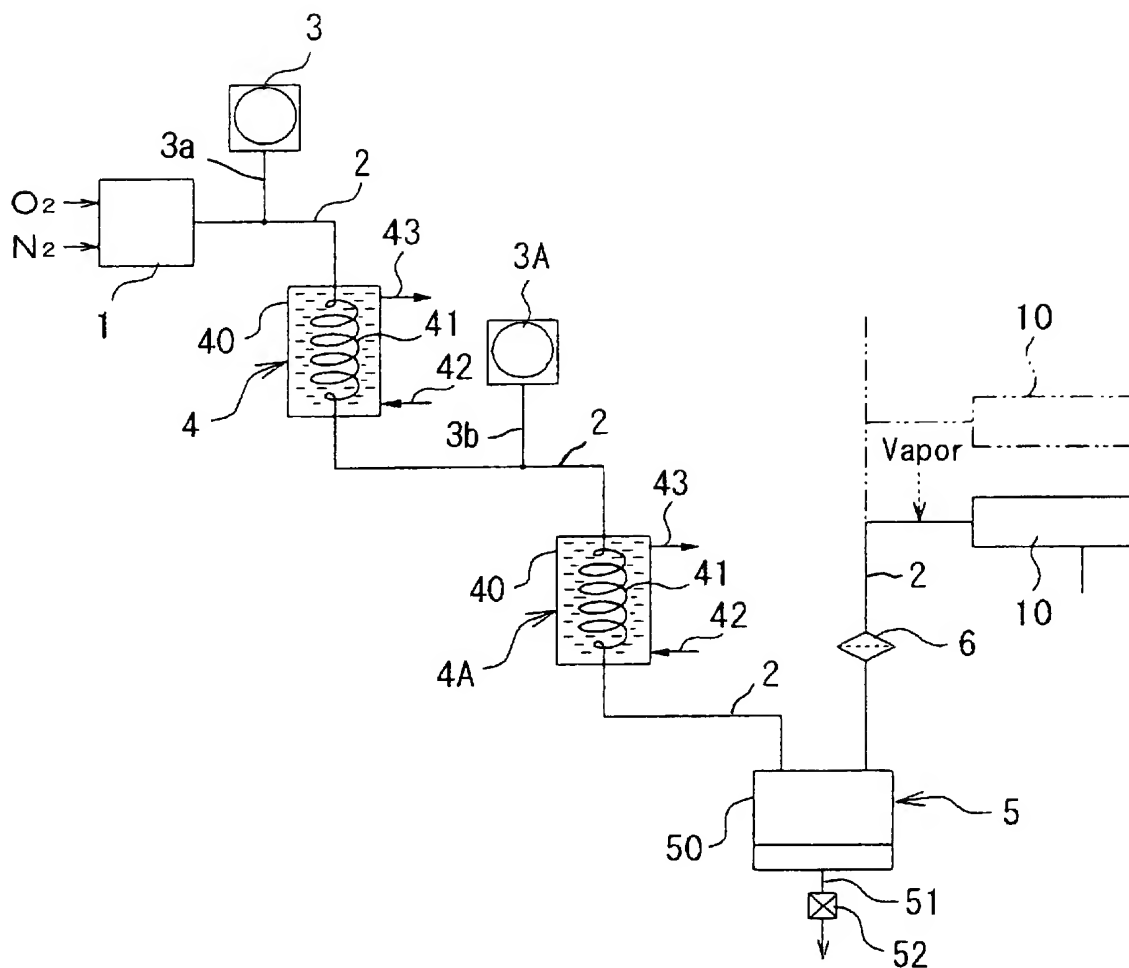
- [14] オゾンガスに水蒸気を混合する前記工程と、オゾンガスと水蒸気を含む混合流体を冷却する前記工程とを複数回繰り返すことを特徴とする、請求項13に記載の方法。

- [15] 前記オゾンガスを前記凝縮水から分離する前記工程は、前記オゾンガスおよび前記凝縮水を水の中に通すことにより行われることを特徴とする、請求項13に記載の方法。

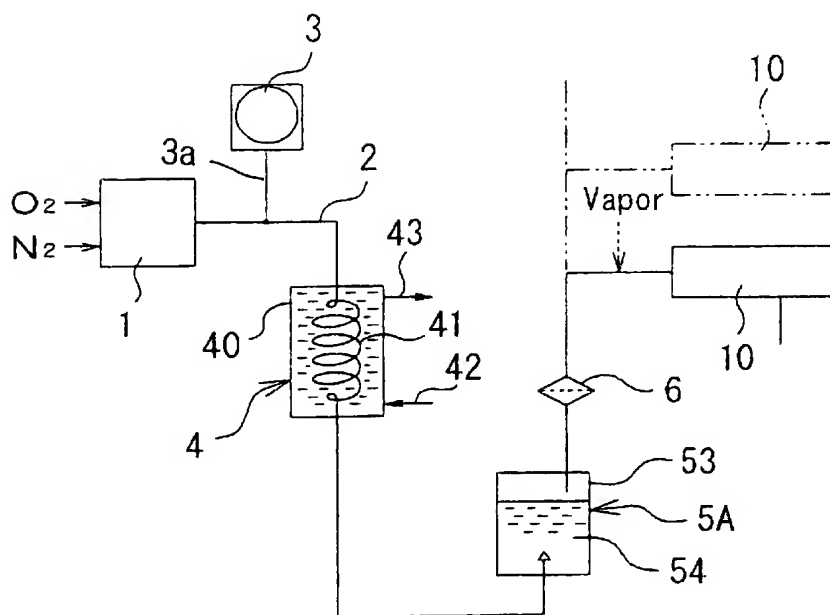
[図1]



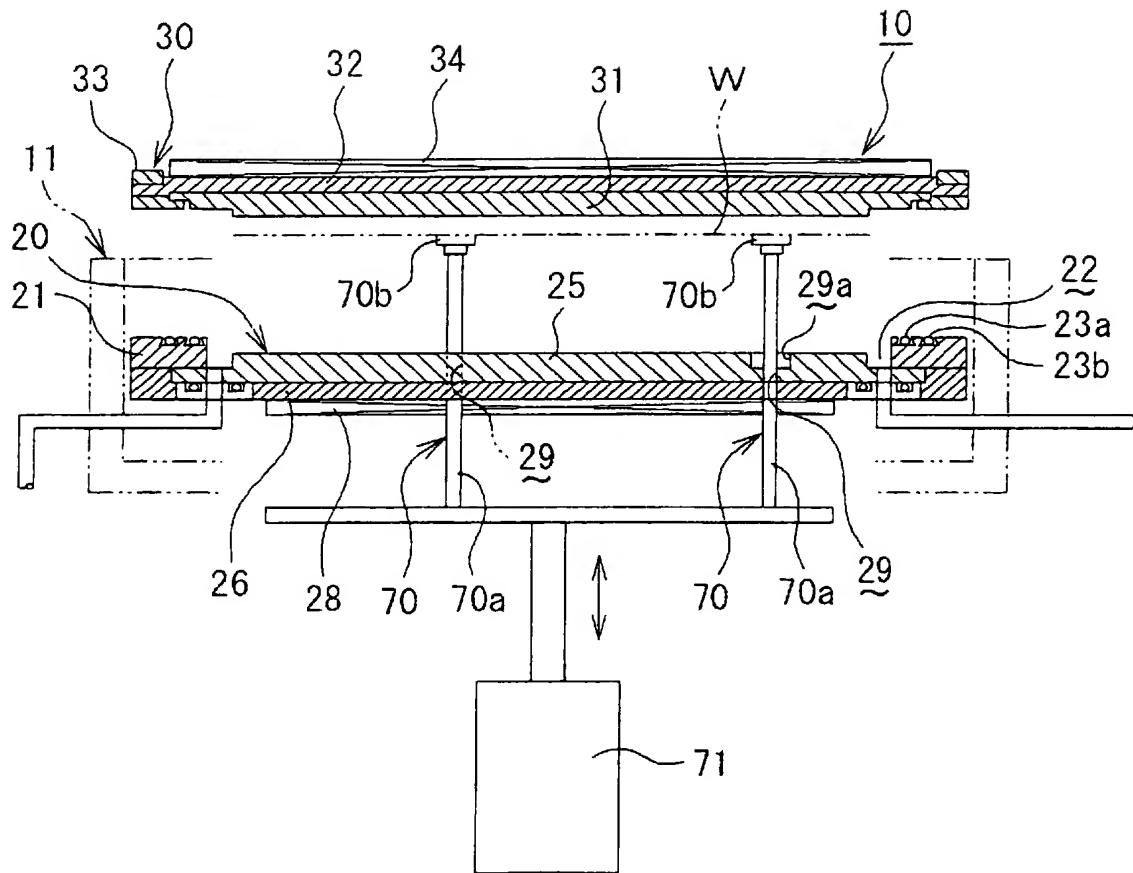
[図2]



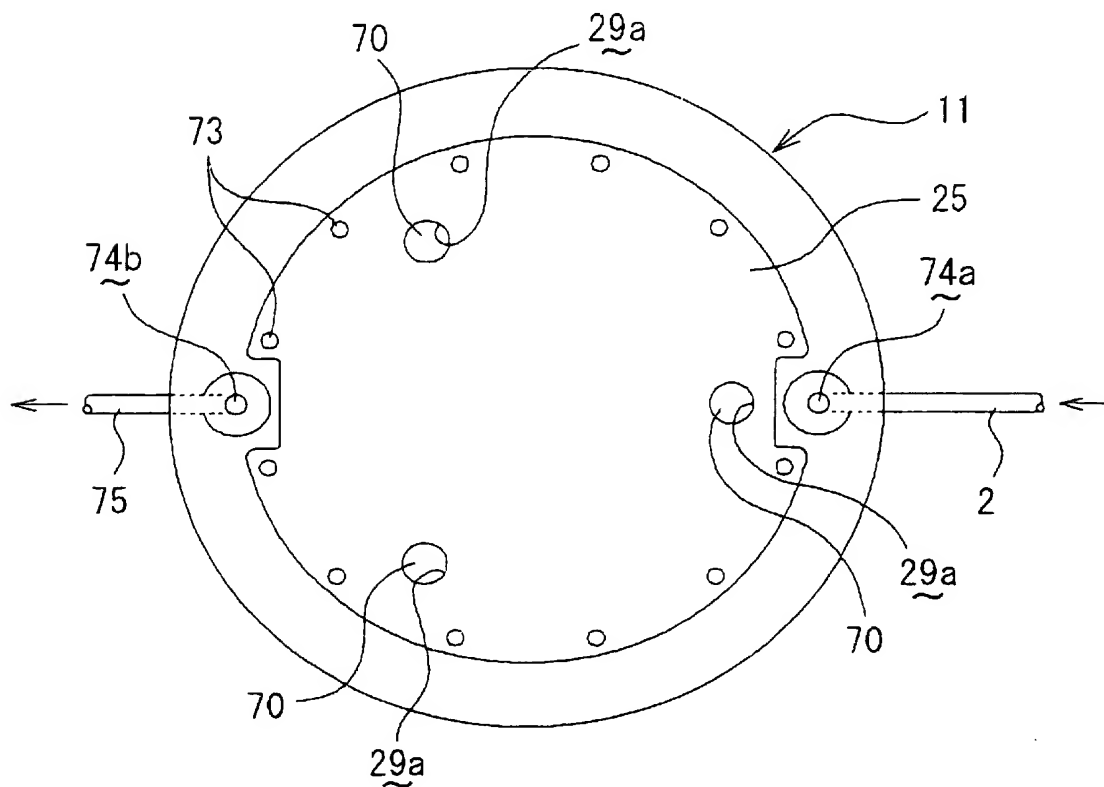
[図3]



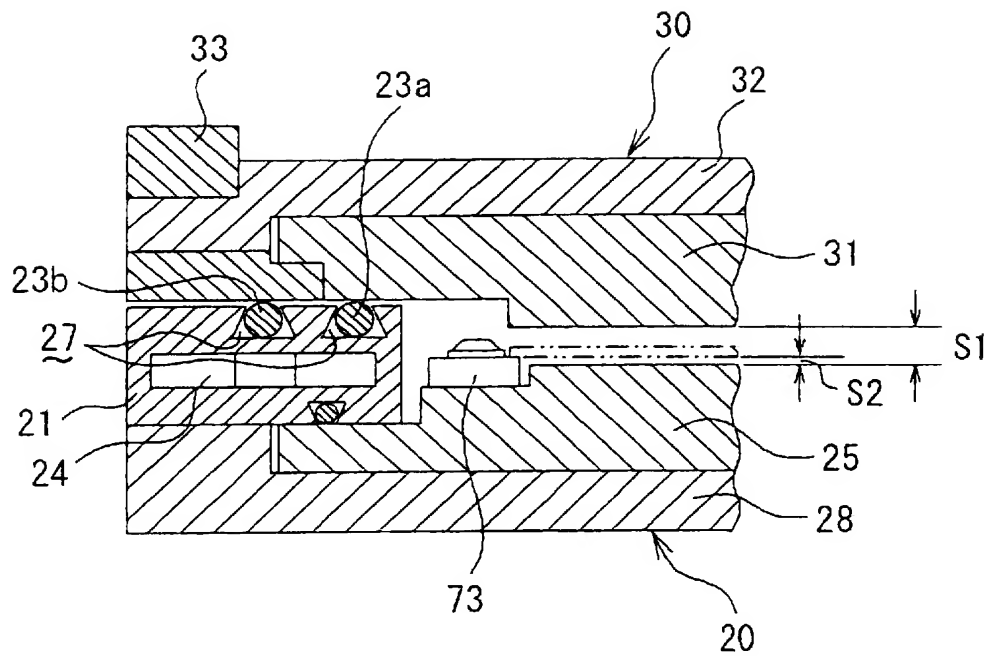
[図4]



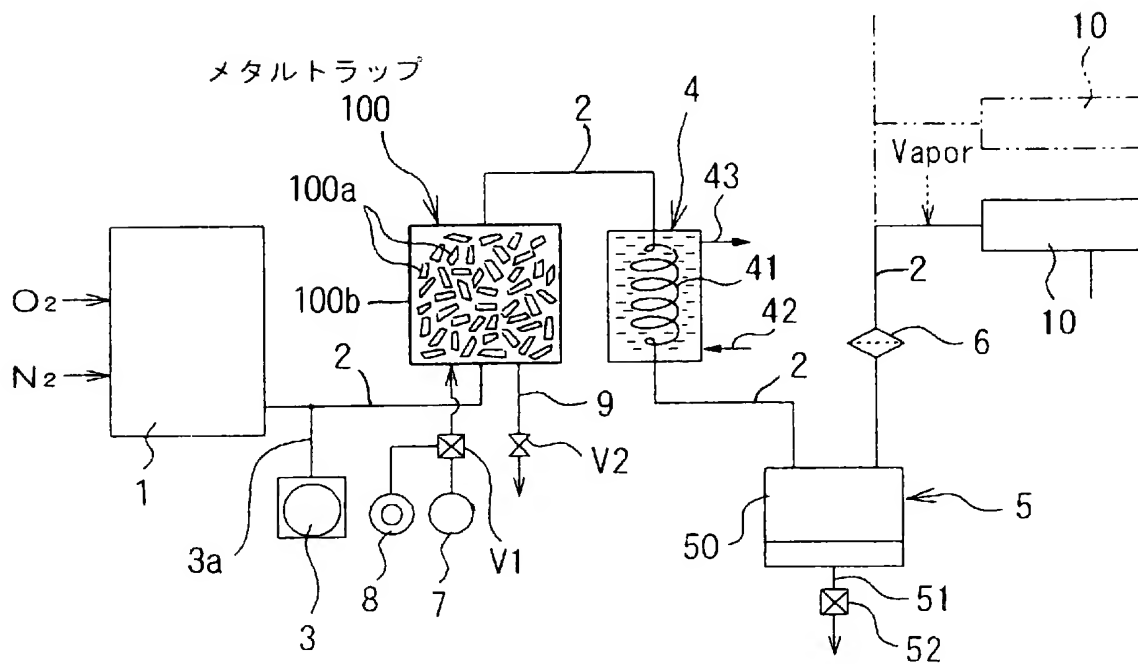
[図5]



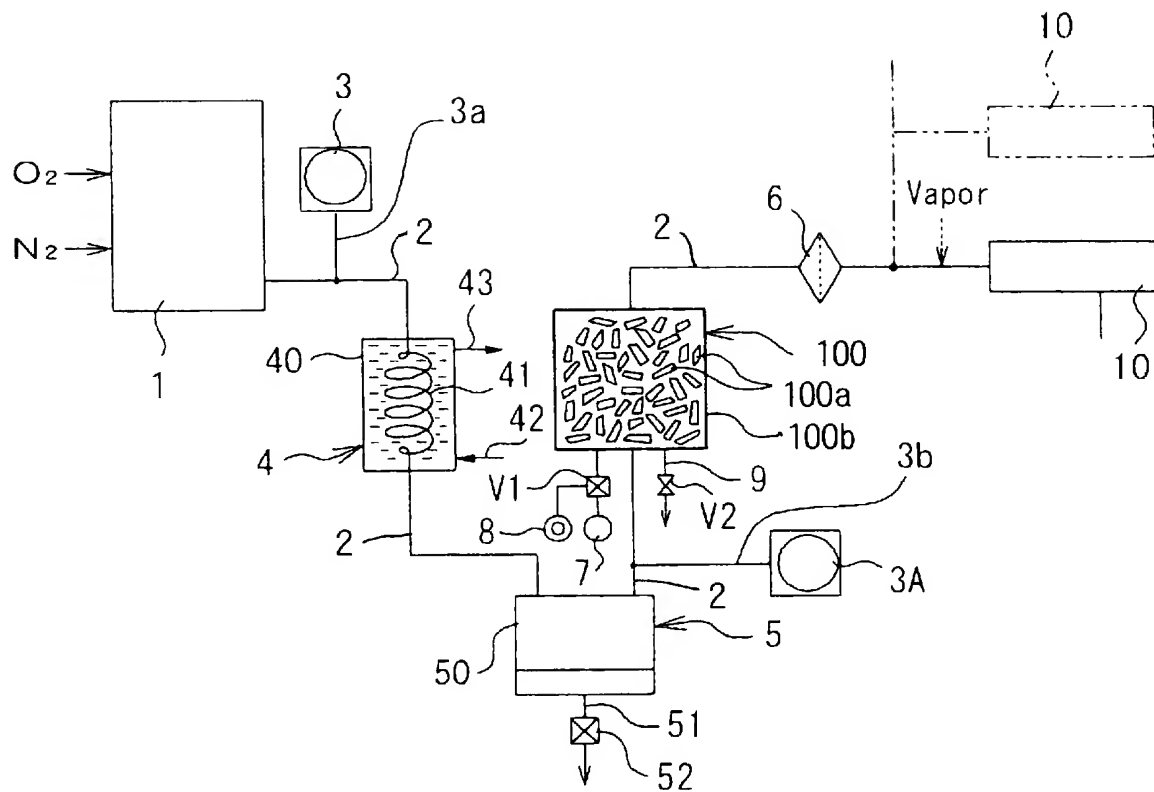
[図6]



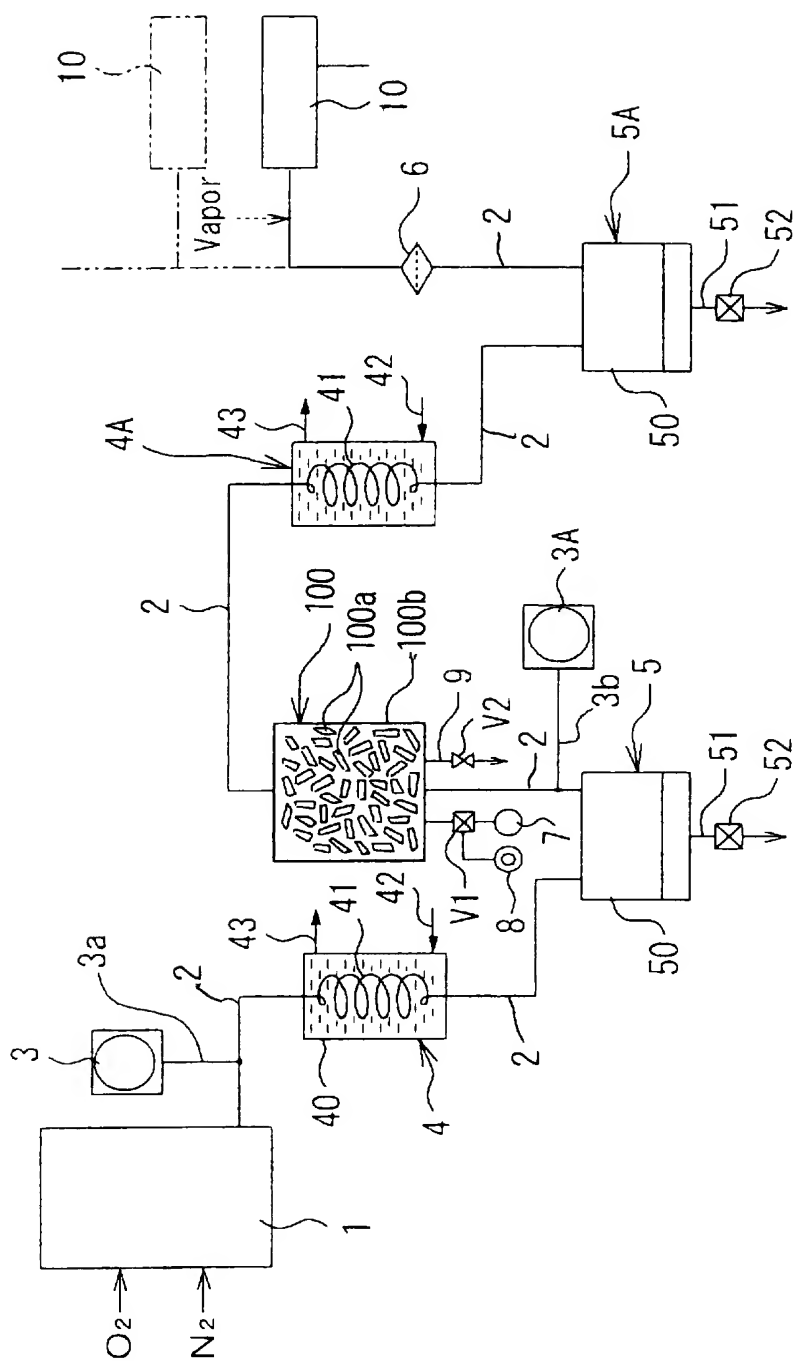
[図7]



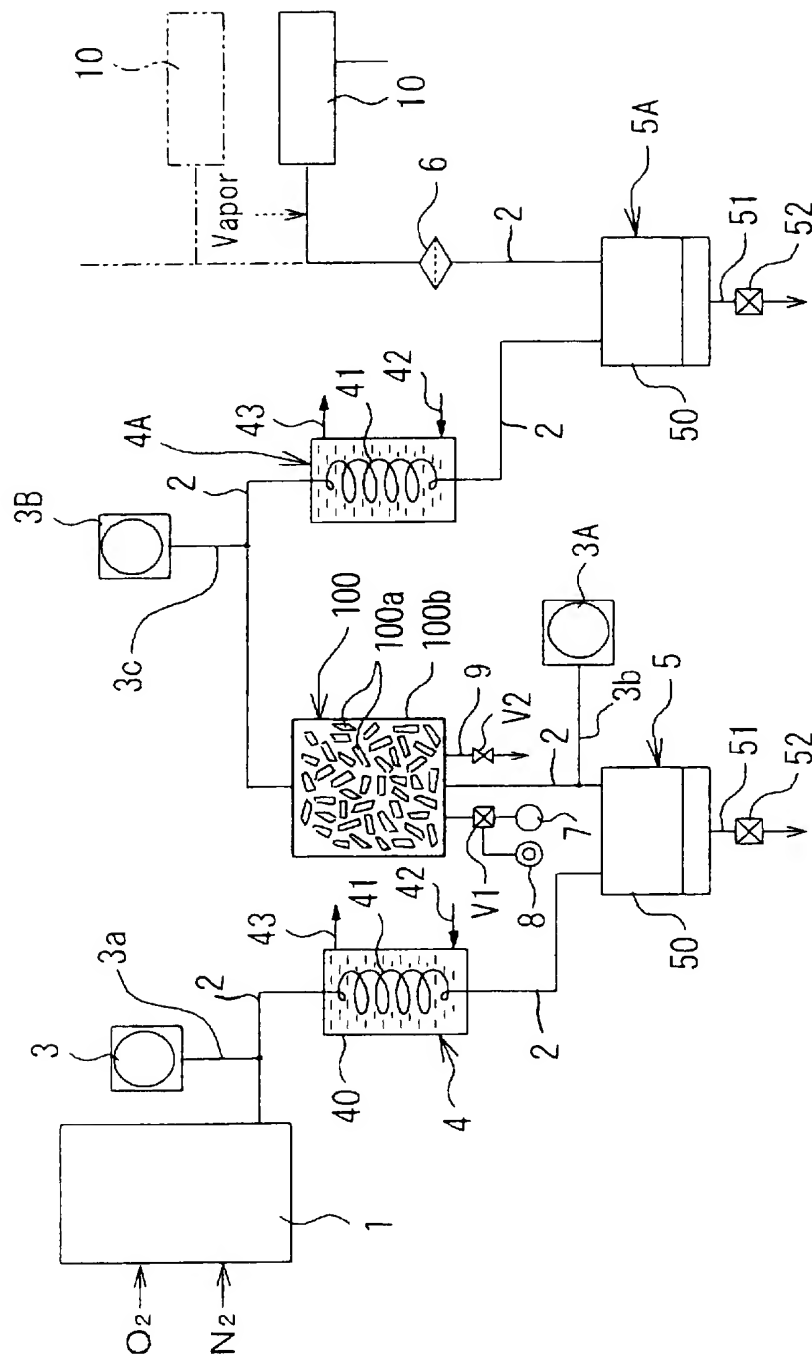
[図8]



[図9]



[図 10]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018791

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B13/10, B01D47/05, 53/14, H01L21/302, 21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B13/10, 13/11, B01D47/05, 53/14, H01L21/302, 21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-248794 A (The Kansai Electric Power Co., Inc.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims; Par. Nos. [0021] to [0027] & EP 1129989 A1 & US 2001/0022135 A1 & US 2003/0145727 A1	1-3, 5, 7-9, 13-15 4, 6, 10-12
A	JP 2000-64073 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), (Family: none)	1-15
A	JP 11-290650 A (Mitsubishi Electric Corp.), 26 October, 1999 (26.10.99), (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 March, 2005 (25.03.05)

Date of mailing of the international search report  
19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018791

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-59214 A (Ebara Corp.), 05 March, 1996 (05.03.96), & EP 0703187 A2 & US 5632868 A & US 5792326 A	1-15
A	JP 61-25645 B2 (Mitsubishi Electric Corp.), 17 June, 1986 (17.06.86), (Family: none)	1-15
A	JP 59-10952 B2 (Mitsubishi Electric Corp.), 12 March, 1984 (12.03.84), (Family: none)	1-15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B13/10, B01D47/05, 53/14, H01L21/302, 21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B13/10, 13/11, B01D47/05, 53/14, H01L21/302, 21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-248794 A (関西電力株式会社) 2001. 09. 14, 特許請求の範囲, 【0021】 - 【0027】 & EP 1129989 A1 & US 2001/0022135 A1 & US 2003/0145727 A1	1-3, 5, 7-9, 13-15
A		4, 6, 10-12
A	J P 2000-64073 A (三菱重工株式会社) 2000. 02. 29 (ファミリーなし)	1-15
A	J P 11-290650 A (三菱電機株式会社) 1999. 10. 26 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 03. 2005

国際調査報告の発送日

19. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後 藤 政 博

4 G

8 9 2 6

電話番号 03-3581-1101 内線 6787

